

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(AC)

(11)Publication number : 06-329654

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C07D309/34

G03F 7/028

G03F 7/031

G03H 1/02

(21)Application number : 05-144423

(71)Applicant :

CANON INC

(22)Date of filing : 25.05.1993

(72)Inventor :

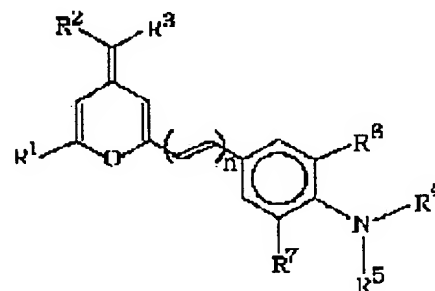
KOBAYASHI TATSU  
YOSHINAGA YOKO  
TANIGUCHI TAKASATO  
MORISHIMA HIDEKI  
SUDO TOSHIYUKI  
KANEKO TADASHI  
MATSUMURA SUSUMU

(54) PYRANE DERIVATIVE, PHOTSENSITIZER, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND HOLOGRAM RECORDING MEDIUM USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new compound having sensitivity to the light of the visible light region, especially of longer wave lengths region than green color light and useful as a photosensitizer for a photosensitizing resin composition which is photopolymerizable or photo-cross-linkable.

CONSTITUTION: The compound of formula (R<sup>1</sup> is proton, 1-4C alkyl or phenyl; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are cyano, alkoxy carbonyl, acyl, sulfonyl, etc.; R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are 1-6C alkyl; R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are proton, etc.; n is 3 or 4), e.g. 4,4-dicyano-6-methyl-2-julolidil-4H-pyrane. Said compound is obtained, e.g. by reacting julolidinal with 4,4-dicyanomethylene-2,6-dimethyl-4H-pyrane. The pyrane derivative enables the transfer of an absorption maximum to a longer wave length side and thereby the objective photosensitizer is made to have a high absorption sensitivity even to the light of longer wave length than 514.5nm of Ar laser and further 600nm of He-Ne laser. A hologram recording medium can be produced by using a compound of formula.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3085497

[Date of registration] 07.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329654

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 309/34		9360-4C		
G 0 3 F 7/028				
7/031				
G 0 3 H 1/02		8106-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平5-144423

(22) 出願日 平成5年(1993)5月25日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小林 辰

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 吉永 曜子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 谷口 尚郷

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

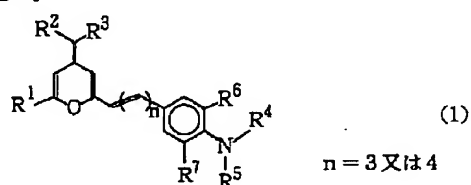
(54) 【発明の名称】 ビラン誘導体、光増感剤、感光性樹脂組成物及びこの組成物を用いたホログラム記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 514.5nmの波長光、更には600nm以上の長波長光側にまで高い吸収感度を有する新規なビラン誘導体の提供、ビラン誘導体等からなる光増感剤、該光増感剤を用いた優れた光重合性及び／又は光架橋性の感光性樹脂組成物、該組成物を主体として形成された優れた特性のホログラム記録媒体の提供。

【構成】 一般式(1)で表される構造を有することを特徴とするビラン誘導体、並びに一般式(4)で表される構造を有する重合開始剤及び／又は架橋剤に対し用いられる光増感剤、該光増感剤を用いた感光性樹脂組成物、更に、該感光性樹脂組成物を主体として形成されているホログラム記録媒体。

【化1】

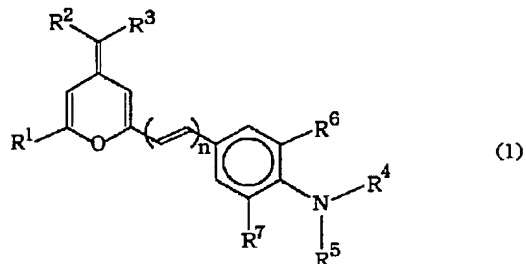


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式(1)で表される構造を有することを特徴とするピラン誘導体。

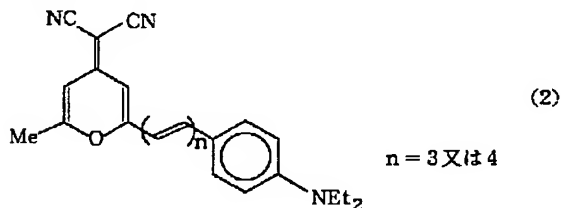
【化1】



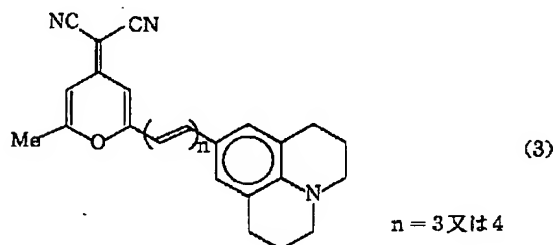
(式中、nは3又は4であり、R<sup>1</sup> は、プロトン、炭素数1～4個のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基であり、R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> は夫々独立に、シアノ基、炭素数1～4個のアルキル部分を有するアルコキシカルボニル基、炭素数1～4個のアルキル部分を有するアシル基、置換若しくは未置換のフェニル基を有するアラシル基、炭素数1～4個のアルキル基で置換若しくは未置換のスルホニル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のアリールオキシ基のいずれかであり、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> は炭素数1～6個のアルキル基であり、R<sup>6</sup> 及びR<sup>7</sup> は、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> がアルキル基である場合にはプロトンである。但し、R<sup>4</sup> とR<sup>6</sup> 及びR<sup>5</sup> とR<sup>7</sup> は、5員環、6員環又は7員環よりなるヘテロ環を形成する為に結合することが出来る。)

【請求項2】 下記の構造式(2)又は(3)で表される請求項1に記載のピラン誘導体。

【化2】



n = 3又は4

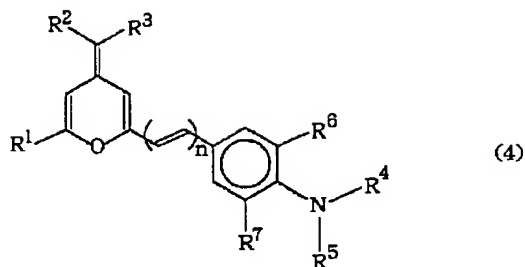


n = 3又は4

【請求項3】 下記的一般式(4)で表される構造を有することを特徴とする重合開始剤及び／又は架橋剤に対し用いられる光増感剤。

【化3】

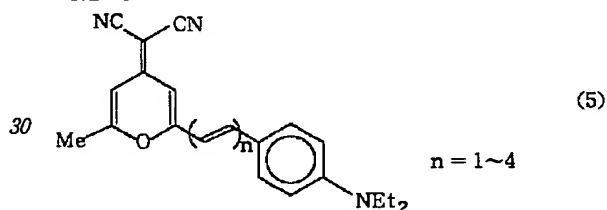
2



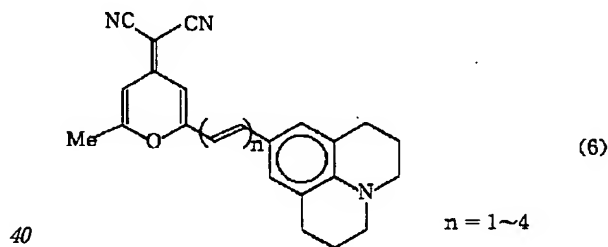
10 (式中、nは1～4であり、R<sup>1</sup> は、プロトン、炭素数1～4個のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基であり、R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> は夫々独立に、シアノ基、炭素数1～4個のアルキル部分を有するアルコキシカルボニル基、炭素数1～4個のアルキル部分を有するアシル基、置換若しくは未置換のフェニル基を有するアラシル基、炭素数1～4個のアルキル基で置換若しくは未置換のスルホニル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のアリールオキシ基のいずれかであり、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> は炭素数1～6個のアルキル基であり、R<sup>6</sup> 及びR<sup>7</sup> は、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> がアルキル基である場合にはプロトンである。但し、R<sup>4</sup> とR<sup>6</sup> 及びR<sup>5</sup> とR<sup>7</sup> は、5員環、6員環又は7員環よりなるヘテロ環を形成する為に結合することが出来る。)

【請求項4】 下記の構造式(5)又は(6)で表される請求項3に記載の光増感剤。

【化4】



n = 1～4



n = 1～4

【請求項5】 請求項3に記載の光増感剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項6】 電子吸引性の重合開始剤及び／又は架橋剤を含む請求項5に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】 重合開始剤及び／又は架橋剤が、ジアリールハロニウム塩、ハロメチル-ス-トリアジン、ビスイミダゾール誘導体、ハロゲン化合物及び有機過酸化物からなる群から選ばれる請求項6に記載の感光性樹脂組成物。

3

【請求項8】 請求項5に記載の感光性樹脂組成物を主体として形成されていることを特徴とする体積型位相ホログラム記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

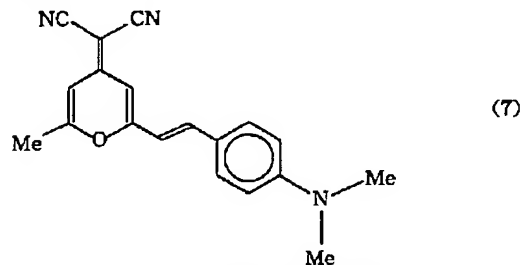
【産業上の利用分野】 本発明は、新規なピラン誘導体に関し、更に詳しくは、可視光領域、特に緑色光よりも長波長領域の光に感度を有し、光重合性又は光架橋性の感光性樹脂組成物の光増感剤として作用し得る新規なピラン誘導体、及び該光増感剤に関する。又、本発明は、上記のピラン誘導体により増感される光重合性及び／又は光架橋性の感光性樹脂組成物、更にはこれらの組成物を用いたホログラム媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、色素レーザーの開発に伴い、種々の新規な化合物がレーザー色素として合成されている。その中でも、4H-ピラン類は、レーザー励起によって600～700nmの広い範囲にわたり発光が可能で、且つ高効率である為、長波長光帯域色素レーザー用の色素として開発され（USP 3, 852, 683号明細書参照）、これらの色素が光を吸収して蛍光を発する性質を利用したELディスプレイへの応用も期待されている（USP 4, 769, 292号明細書参照）。更にこれらの色素については、電子写真用の感光材料への応用までは検討されてきているが、他の化合物に電子又はエネルギーを移動させる様な増感剤の用途に供されたことはなかった。

【0003】 従来、4H-ピラン類の中で商品化されているのは、下記に示した（7）式の化合物である。

【化5】



【0004】 上記の化合物は、吸収極大がジメチルスルフォキシド溶液中で481nmであり（Optics Comm. 29 (1979) 331参照）、Arレーザーの488nmの波長光に対しては感度を有するものの514.5nmの波長光に対する感度は十分なものと言えず、更に、He-Neレーザーの632.8nmの波長光に対しては殆ど感度を示さないという問題があった。即ち、4H-ピラン類を長波長光用の増感剤として使用するには、その吸収極大を長波長光側に延ばす必要があり、置換基の変更等の工夫が必要であると考えられる。

【0005】 従って、本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決した、Arレーザーの514.5nm

4

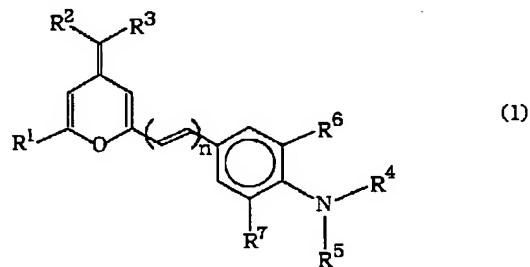
の波長光、更には、He-Neレーザーの632.8nm付近の長波長光側にまで高い吸収感度を有する新規なピラン誘導体を提供することにある。更に、本発明の目的は、それらのピラン誘導体等からなる光増感剤、該光増感剤を重合開始剤及び／又は架橋剤に対する光増感剤として用いた優れた光重合性及び／又は光架橋性の感光性樹脂組成物、又、これらの組成物を主体として形成された優れた特性のホログラム記録媒体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決する為の手段】 上記の目的は以下の本発明により達成される。即ち、本発明は、下記的一般式（1）で表される構造を有することを特徴とするピラン誘導体、並びに下記的一般式（4）で表される構造を有することを特徴とする重合開始剤及び／又は架橋剤に対し用いられる光増感剤、該光増感剤を用いた感光性樹脂組成物、更に、該感光性樹脂組成物を主体として形成されているホログラム記録媒体である。

【0007】

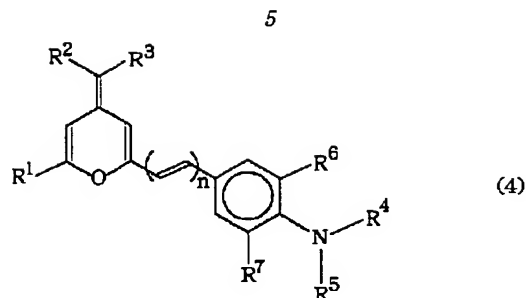
【化6】



（式中、nは3又は4であり、R<sup>1</sup> は、プロトン、炭素数1～4個のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基であり、R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> は夫々独立に、シアノ基、炭素数1～4個のアルキル部分を有するアルコキシカルボニル基、炭素数1～4個のアルキル部分を有するアシル基、置換若しくは未置換のフェニル基を有するアラシル基、炭素数1～4個のアルキル基で置換若しくは未置換のスルホニル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のアリールオキシ基のいずれかであり、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> は炭素数1～6個のアルキル基であり、R<sup>6</sup> 及びR<sup>7</sup> は、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> がアルキル基である場合にはプロトンである。但し、R<sup>4</sup> とR<sup>6</sup> 及びR<sup>5</sup> とR<sup>7</sup> は、5員環、6員環又は7員環よりなるヘテロ環を形成する為に結合（例えば、ジュロリジル基を形成する）することが出来る。）

【0008】

【化7】



(4)

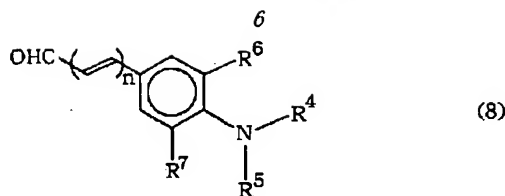
(式中、nは1～4であり、R<sup>1</sup> は、プロトン、炭素数1～4個のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基であり、R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> は夫々独立に、シアノ基、炭素数1～4個のアルキル部分を有するアルコキシカルボニル基、炭素数1～4個のアルキル部分を有するアシル基、置換若しくは未置換のフェニル基を有するアラシル基、炭素数1～4個のアルキル基で置換若しくは未置換のスルホニル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のアリールオキシ基のいずれかであり、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> は炭素数1～6個のアルキル基であり、R<sup>6</sup> 及びR<sup>7</sup> は、R<sup>4</sup> 及びR<sup>5</sup> がアルキル基である場合にはプロトンである。但し、R<sup>4</sup> とR<sup>6</sup> 及びR<sup>5</sup> とR<sup>7</sup> は、5員環、6員環又は7員環よりなるヘテロ環を形成する為に結合することが出来る。)

## 【0009】

【作用】本発明者らは、上記した従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、ピラン誘導体のアミノ基の部分をジュロリジン構造に変更したり、或は二重結合の数を延長する方法を単独に又は併用して施すことにより、ピラン誘導体の吸収極大を長波長光側に移動させることが出来、且つこの様なピラン誘導体が優れた光増感能を示すことを知見して本発明に至った。一般にシアニン色素等では、その吸収極大を長波長光側に移動させる方法として、二重結合の数を延長することが行われている。しかし、その他の色素では、クマリン色素において長波長光側へのシフトが行われた程度であり、ピラン誘導体については未だ行われていなかった。又、4H-ピランの前駆体であり、二重結合を有する下記式(8)に示す様なアルデヒドの合成方法は、アミノ基を有しない化合物においては種々の合成方法が知られていたが、アミノ基を有する化合物の場合には、アミノ基を有することにより反応が変化するので、合成ルート或いは合成方法の改良等を必要とした。ピラン誘導体のうちn≧3の誘導体の合成は行われたことがなく、従って、本発明のピラン誘導体は新規化合物である。

## 【0010】

## 【化8】



(8)

## 【0011】

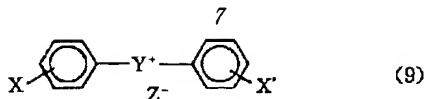
【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明のピラン誘導体及び特定のピラン誘導体からなる光増感剤は、種々の重合開始剤及び／又は架橋剤に対しての光増感剤として用いることが可能である。これらの重合開始剤又は架橋剤としては、具体的にはジアリールハロニウム塩誘導体、トリアジン誘導体、ビスイミダゾール誘導体、ハロゲン化合物及び過酸化化合物等の従来のクマリン色素によって増感させることが可能な重合開始剤或いは架橋剤が挙げられる。その増感機構については、増感される重合開始剤及び／又は架橋剤が電子吸引性であることから、一般のクマリン化合物で予想されている三重項若しくは一重項からの電子又はエネルギーの移動によるものと考えられる。

【0012】上記の本発明のピラン誘導体及び特定のピラン誘導体からなる光増感剤は、これらのピラン誘導体に、重合開始剤又は架橋剤及びモノマー等の重合性化合物、又は架橋可能な部分を有する高分子物質を加え、更に必要に応じて他の高分子物質をバインダーとして加えて、本発明の感光性樹脂組成物を形成することが出来る。尚、これらの系は条件に応じて、有機溶剤、活性助剤及び／又は可塑剤等を適宜添加させることが出来、種々の用途における光硬化性樹脂等としても用いられる。

【0013】上記のうち、ピラン誘導体、重合開始剤及びカルバゾールを主体とするモノマーからなる系、又は該系にバインダーポリマーを加えてなる系の感光性樹脂組成物、又は、ピラン誘導体、架橋剤及びカルバゾールを主体とする架橋性ポリマーとからなる系、又は該系にバインダーポリマーを加えてなる系の感光性樹脂組成物の場合には、特に、体積型位相ホログラム記録媒体として好ましく用いられる。この場合、ピラン誘導体の添加量は、体積型位相ホログラムの記録媒体の膜厚及び露光波長に応じて変化させ、感光性樹脂組成物に対して10<sup>-5</sup>wt%～10<sup>-2</sup>wt%、より好ましくは10<sup>-4</sup>wt%～10<sup>-3</sup>wt%の範囲で用いられる。又、この際に用いられる重合開始剤及び／又は架橋剤としては、下記に夫々示す、ジアリールハロニウム塩誘導体、ハロメチル-s-トリアジン誘導体、ビスイミダゾール誘導体、ハロゲン化合物及び有機過酸化化合物が好ましく用いられる。

## 【0014】ジアリールハロニウム塩誘導体

## 【化9】



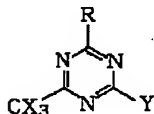
X: アルキル基、ハロゲン原子

Y: I, Br, Cl

Z: PF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>COO, ClO<sub>4</sub>, SbF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>

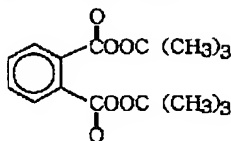
【0015】ハロメチル-s-トリアジン誘導体

【化10】

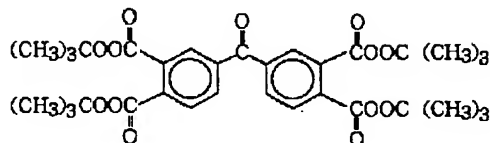


X: ハロゲン原子、好ましくは塩素原子

Y: CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NHR, OR, SR, アルキル基\*



(12)



(13)

これらの重合開始剤及び／又は架橋剤は、本発明の感光性樹脂組成物に対して好ましくは10<sup>-4</sup>wt%～10<sup>-1</sup>wt%, より好ましくは10<sup>-3</sup>wt%～10<sup>-2</sup>wt%の範囲で調節して用いられる。

【0019】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる重合性化合物としては、少なくとも一個の二重結合を含む化合物が挙げられ、モノマー、プレポリマー、例えば、ダイマー、オリゴマー、更にそれらの混合物が挙げられる。具体的には、例えば、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、デカメチレングリコールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリオキシエチレートトリメチロールプロパントリアクリレート又はトリエタクリレート、及び米国特許第3, 380, 831号明細書中で述べられたものと類似の化合物、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリエチ

30

40

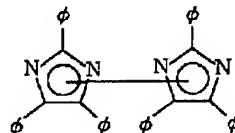
50

\*又はアリール基

R: トリハロメチル基、アルキル基又はアリール基

【0016】ビスイミダゾール誘導体

【化11】



(11)

10 phi: アリール基

【0017】ハロゲン化合物

Cl<sub>4</sub>, CHI<sub>3</sub>, CBrCl<sub>3</sub> 等

【0018】有機過酸化物

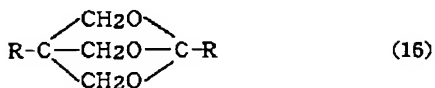
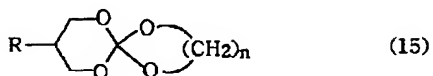
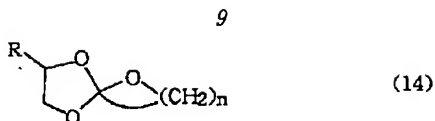
【化12】

レングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート(462)、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、1, 3-プロパンジオールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、ジアルリルマレート等が挙げられる。

【0022】又、スチレン、2-クロロスチレン、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、2, 2'-ジ-(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及びメタクリレート、1, 4-ベンゼンジアクリレート及びメタクリレート、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロペニルベンゼン等も挙げられる。但し、本発明で使用されるラジカル重合性モノマーとしては上記モノマーに限定されるわけではない。更に、スピロオルソエステル、スピロオルソカーボネート及びビシクロルソエステル類も有用であり、特にこれらの化合物は重合時に殆ど体積収縮がない為、フォトレジスト材料等としての寸法精度等に優れる。

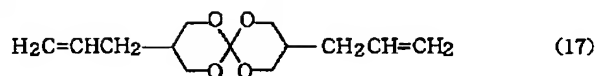
【0020】

【化13】



nは1~5

Rはアルキル基、アルコキシ基



【0023】本発明の光架橋性の感光性樹脂組成物の主体をなすポリマーとしては、具体的には例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリ-3-クロロビニルカルバゾール、ポリ-3-プロモビニルカルバゾール、ポリ-3-ヨードビニルカルバゾール、ポリ-3-メチルビニルカルバゾール、ポリ-3-エチルビニルカルバゾール、クロロ化ポリビニルカルバゾール及びプロモ化ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。

【0024】又、上記の他の光架橋性を示すポリマーとしては、p位にハロゲン(-Cl、-Br、-I)、アミノ基、ジメチルアミノ基及びメトキシ基を有するポリスチレン、ポリ(N-ビニルインドール)、ポリ(N-ビニルピロール)、ポリ(N-ビニルフェノチアジン)、ポリ(イソプロベニルフェノール)、ポリ[4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニルメチルメタクリレート]

等が挙げられる。

【0025】更に、上記のビニルカルバゾール系ポリマーは、例えば、フィルムとした際の強度及び柔軟性等の特性を制御する為に、必要に応じて他のモノマーとコポリマー化、又は他のポリマーとブレンドポリマー化したものが用いられる。例えば、上記のビニルカルバゾール類に加えて、オレフィン及び酢酸ビニル等のビニルエステル、メタクリル酸メチル等のアクリル酸、メタクリル酸のエステル、スチレン及びアクリロニトリル等をコポリマー化及びブレンドポリマー化したものが用いられる。又、例えば、ポリスチレン、スチレン-ブタンジエンコポリマー、スチレン-水素化ブタジエンコポリマー、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセテート等の他のポリマーをブレンドして用いることも出来る。尚、これらのモノマー

\*【0021】又、本発明に用いられる重合性モノマーとして、分子構造中にエチレン性不飽和結合とカチオン重合可能な構造をもつ両性化合物も使用することが出来る。例えば、カルバゾール環(カチオン重合可能)を含むビニルモノマーであり、具体的にはN-ビニルカルバゾール、3-クロロビニルカルバゾール、3,6-ジプロモ-9-ビニルカルバゾール等が挙げられる。又、エポキシ環とエチレン性不飽和結合を持つ下記に示すような構造をもつ化合物も使用することが出来る。

10 【0022】

【化14】

及びコポリマーの添加割合は、所望の特性が得られる様に任意に調節して用いられる。

【0026】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

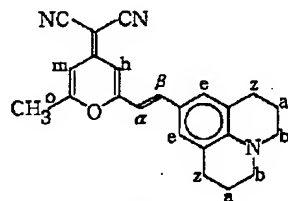
実施例1

4,4-ジシアノ-6-メチル-2-ジュロリジル-4H-ピラン(ピラン-J-D1)の合成

2.01g(0.0100mol)のジュロリジナル、1.72g(0.0100mol)の4,4-ジシアノメチレン-2,6-ジメチル-4H-ピラン、1.09g(0.0126mol)のピペリジン及び2.6cm<sup>3</sup>のエタノールの混合溶液を、75℃で2時間加熱した。析出した固体を濾別し、クロロホルム-メタノール系から再結晶して赤色固体を得た。得られた化合物を<sup>1</sup>H-NMRにて同定したところ、図1に示したスペクトル及び下記の表1の結果が得られ、以下の構造を有することが確認された。

【0027】

【化15】



ピラン-J-D1

【0028】

【表1】

表1 NMRの測定結果(ピラン-J-D1)

11

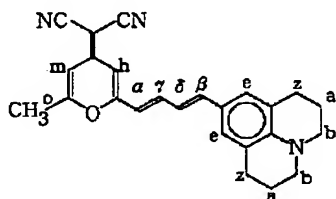
12

ケミカルシフト (ppm)	位置	積分比	多重度	J 値 (Hz)
2.76	z	4H	t	6
1.97	a	4H	m	6
3.26	b	4H	t	6
7.00	e	2H	s	
6.47	h	1H	s	
6.54	m	1H	s	
2.36	o	3H	s	
7.28	$\alpha$	1H	d	16
6.39	$\beta$	1H	d	16

【0029】＜実施例2＞実施例1に準じて合成を行い、下記色素（ピラン-J-D2）を得た。得られた色素のTHF溶液の吸収スペクトルを図2に示した。

【0030】

【化16】

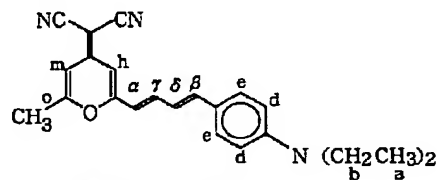


ピラン-J-D2

【0031】＜実施例3＞実施例1に準じて合成を行い、下記色素（ピラン-E-D2）を得た。得られた化\*

\*化合物を<sup>1</sup>H-NMRにて同定したところ、図3に示したスペクトル及び下記の表2の結果が得られ、以下の構造を有することが確認された。又、得られた色素のTHF溶液の吸収スペクトルを図4に示した。

20 【化17】



ピラン-E-D2

【0032】

【表2】

表2 NMRの測定結果（ピラン-E-D2）

ケミカルシフト (ppm)	位置	積分比	多重度	J 値 (Hz)
1.20	a	6H	t	7
3.40	b	4H	q	7
6.64, 7.35	d, e	4H	dd	9
6.47	h	1H	s	
6.53	m	1H	s	
2.32	o	3H	s	
6.85	$\alpha$	1H	d	15
6.11	$\beta$	1H	d	15
6.72	$\gamma$	1H	dd	11, 15
6.11	$\delta$	1H	dd	11, 15

【0033】＜実施例4＞実施例1に準じて合成を行い、下記色素（ピラン-J-D3）を得た。得られた化合物を<sup>1</sup>H-NMRにて同定したところ、図5に示したスペクトル及び下記の表2の結果が得られ、以下の構造

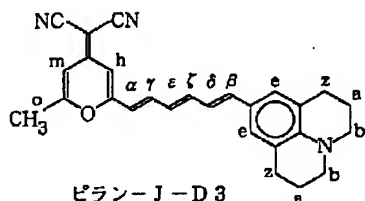
を有することが確認された。又、得られたTHF溶液の吸収スペクトルを図6に示した。又、比較の為、スペクトルを標準化して、図2中に、ピラン-J-D2のTHF溶液の吸収スペクトルを重ねてピラン-J-D3の吸



13

収スペクトルを示した。この結果、実施例2のピラン-J-D2のスペクトルよりも本実施例のピラン-J-D3の吸収スペクトルの方が、長波長光側へ移動していることが分かった。

【化18】



ピラン-J-D3

10

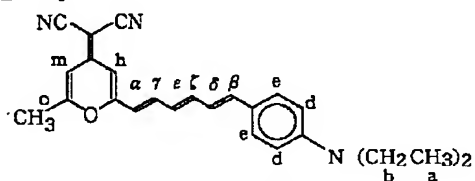
\*

ケミカルシフト (ppm)	位置	積分比	多重度	J 値 (Hz)
2.73	z	4H	t	6
2.00	a	4H	m	6
3.20	b	4H	t	6
6.90	e	2H	s	
6.47	h	1H	s	
6.52	m	1H	s	
2.32	o	3H	s	
6.59	$\alpha$	1H	d	15
6.07	$\beta$	1H	d	15
6.63	$\gamma$	1H	dd	11, 14
6.07	$\delta$	1H	dd	10, 15
6.59	$\epsilon$	1H	dd	10, 15
6.07	$\zeta$	1H	dd	11, 14

【0035】＜実施例5＞実施例1に準じて合成を行い、下記色素（ピラン-E-D3）を得た。得られた化合物を<sup>1</sup>H-NMRにて同定したところ、図7に示したスペクトル及び下記の表2の結果が得られ、以下の構造を有することが確認された。又、得られた色素のTHF溶液の吸収スペクトルを図8に示した。

【0036】

【化19】



ピラン-E-D3

40

\*【0034】

【表3】

表3 NMRの測定結果（ピラン-J-D3）

14

【0037】

【表4】

表4 NMRの測定結果（ピラン-E-D3）

15

16

ケミカルシフト (ppm)	位置	積分比	多重度	J 値 (Hz)
1. 19	a	6H	t	7
3. 39	b	4H	q	7
6. 97	d,e	4H	dd	9
6. 48	h	1H	s	
6. 53	m	1H	s	
2. 32	o	3H	s	
6. 60	$\alpha$	1H	d	14
6. 04	$\beta$	1H	d	15
6. 63	$\gamma$	1H	dd	10,14
7. 18	$\delta$	1H	dd	11,15
6. 72	$\epsilon$	1H	dd	10,14
6. 38	$\zeta$	1H	dd	11,14

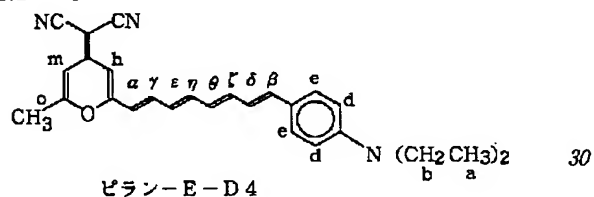
【0038】＜実施例6＞実施例1に準じて合成を行い、下記色素（ピラン-E-D4）を得た。得られた化合物を<sup>1</sup>H-NMRにて同定したところ、図9に示したスペクトル及び下記の表5の結果が得られ、以下の構造を有することが確認された。又、得られた色素のTHF

【0039】

20 【表5】

表5 NMRの測定結果（ピラン-E-D4）

【化20】



17

18

ケミカルシフト (ppm)	位置	積分比	多重度	J 値 (Hz)
1. 17	a	6H	t	7
3. 20	b	4H	q	6
6. 90	e	2H	s	9
6. 47	h	1H	s	
6. 52	m	1H	s	
2. 32	o	3H	s	
6. 58	$\alpha$	1H	d	15
6. 09	$\beta$	1H	d	15
6. 68	$\gamma$	1H	dd	11, 14
7. 15	$\delta$	1H	dd	11, 15
6. 68	$\epsilon$	1H	dd	11, 14
6. 35	$\zeta$	1H	dd	11, 15
6. 68	$\eta$	1H	dd	10, 15
6. 67	$\theta$	1H	dd	12, 14

## 【0040】実施例7

実施例で得られたピラン-J-D1を0.01g、3.0gのスチレン及び0.10gのビス（*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェートを、50cm<sup>3</sup>のベンゼンに溶解して本発明の感光性樹脂組成物を得た。次に、この感光溶液をガラスアンプル中に封入し、波長450nm以下の光を遮断するフィルターを装着したメタルハライドランプ（東芝ライテック社製SMR150）で1分間露光した。この反応溶液をメタノール中に注ぎ、重合体を沈澱させた。得られた重合物の重量平均分子量（Mw）は、105,000であった。

30

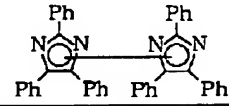
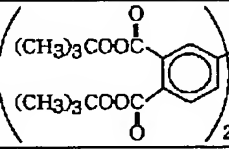
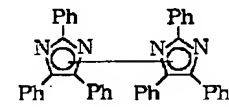
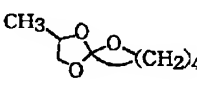
## 【0041】実施例8～実施例13

以下の条件を変化させた以外は、実施例7と同様にして本発明の感光性樹脂組成物を調製し、実施例7と同様の方法により夫々重合体を合成し、得られた重合体の重量平均分子量（Mw）の測定を行った。各実施例の反応条件及び得られた重合物の重量分子量測定結果を下記の表6に示す。

## 【0042】

## 【表6】

表6 実施例8～実施例13における反応条件と重量分子量測定結果

実施例 No.	色素	開始剤	モノマー	照射波長 (nm以上)	Mw
8	ピラン- J-D3	$(t\text{-Bu}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+ \text{PF}_6^-$	1,5-ペンタンジオール アクリレート	550	15,000
9	ピラン- E-D2		メチルメタクリレート	500	12,000
10	ピラン- E-D1		スチレン	450	240,000
11	ピラン- J-D2			500	24,000
12	ピラン- E-D3	$\text{CHI}_3$	N-ビニルカルバゾール	550	105,000
13	ピラン- E-D2	$t\text{-Bu}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+ \text{BF}_4^-$	p-プロモスチレン	500	740,000

## 【0043】実施例14

実施例8の重合前の感光性樹脂組成物の感光溶液中に、更に4gのポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸) (90/10モル比)を加え、ガラス基板上に塗付し乾燥して本発明のホログラム記録媒体を得た。これをホログラム記録媒体としてArレーザーの光(波長光488nm、ビーム径1mm)で線像を描き(回転ミラー使用)、イソプロピルアルコール/水(10/90)で洗浄し、樹脂線像を得た。

## 【0044】実施例15

実施例9の重合前の感光性樹脂組成物の感光溶液中に、更に4gのポリメタクリレート/ポリメチルメタクリレート(20/80)を加え、ガラス基板上に塗付し乾燥して本発明のホログラム記録媒体を得た。これをホログラム記録媒体としてArレーザーの光(波長光488nm、ビーム径1mm)で線像を描き(回転ミラー使用)、アルカリ性イソプロピルアルコール水溶液で洗浄し、樹脂線像を得た。

## 【0045】実施例16

実施例10の重合前の感光性樹脂組成物の感光溶液中に、更に4gのポリ(スチレン-MMA)を加え、ガラス基板上に塗付し乾燥して本発明のホログラム記録媒体を得た。これをホログラム記録媒体としてArレーザーの光(波長光488nm、ビーム径1mm)で線像を描き(回転ミラー使用)、冷クロロホルムで洗浄し、樹脂線像を得た。

## 【0046】実施例17及び実施例18

以下の条件を変化させた以外は、実施例7におけるモノマーを架橋性ポリマーに変えて本発明の架橋型感光性樹脂組成物を得、実施例7と同様にして樹脂の架橋体を得た。又、夫々の平均分子量を測定した結果を表7中に記載した。

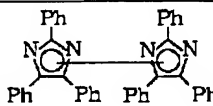
## 【0047】

## 【表7】

表7 実施例17及び実施例18における反応条件と架橋体の重量平均分子量

21

22

実施例 No	増感剤	架橋剤	ポリマー	遮断波長 (nm以下)	得られた架橋体 (Mw)
17	ピラン-J-D1		ポリビニルカルバゾール Mw = 105,000	500	950,000
18	ピラン-E-D2	CHI <sub>3</sub>	ポリ(p-クロロスチレン) Mw = 120,000	550	1,500,000

## 【0048】実施例19

実施例1で得られたピラン-J-D1を0.01g、5.0gのポリビニルカルバゾール、0.5gのビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート及び0.1gのヨードホルムを、60cm<sup>3</sup>のトルエンに溶解し、本発明の体積型位相ホログラム記録媒体用の本発明の感光性樹脂組成物を得た。この感光溶液をガラス基板上にスピンコートして、膜厚15μmの本発明のホログラム記録媒体を得た。得られたホログラム記録媒体を、488nmのアルゴンレーザー光を用いて、露光量100mJ/cm<sup>2</sup>で露光した後、キシレン及びヘキサンで現像することにより、反射型の体積\*

\*型位相ホログラムを得た。得られた体積型位相ホログラムの回折効率は約75%であった。

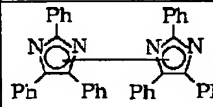
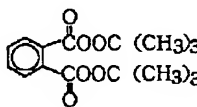
## 【0049】実施例20～実施例23

以下の条件を変化させた以外は実施例19と同様の方法で、体積型位相ホログラムを作製し、各ホログラムについての回折効率を測定した。各実施例における条件及び回折効率の結果を以下の表8に示す。

## 【0050】

## 【表8】

表8 実施例20～実施例24における反応条件と生成物の回折光率

実施例 No	増感剤	増感剤の使用量 (g)	露光波長 (nm)	架 橋 剤	架橋剤量 (g)	回折効率 (%)
24	ピラン-E-D2	0.007	514.5		0.1	71
25	ピラン-J-D2	0.01	514.5	(t-Bu-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0.15	70
26	ピラン-E-D3	0.01	632.8	CHI <sub>3</sub>	0.2	52
27	ピラン-J-D3	0.008	632.8		0.07	56

## 【0051】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明のピラン誘導体は、吸収極大を長波長光側に移動させることが出来る為、Arレーザーの514.5nm、更にはHe-Neレーザーの600nm以上の波長光側にまで高い吸収感度を有し、優れた光増感性を示す。又、これらのピラン誘導体及び特定ピラン誘導体を増感剤として用いることにより、優れた感光性樹脂組成物及びそれらを主体として形成されているホログラム記録媒体が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRのス

40 ベクトルである。

【図2】実施例2及び実施例4で得られた化合物のTHF溶液の吸収スペクトルである。

【図3】実施例3で得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRのスペクトルである。

【図4】実施例3で得られた化合物のTHF溶液の吸収スペクトルである。

【図5】実施例4で得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRのスペクトルである。

【図6】実施例4で得られた化合物のTHF溶液の吸収

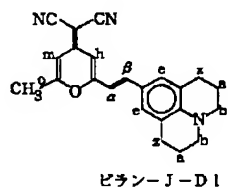
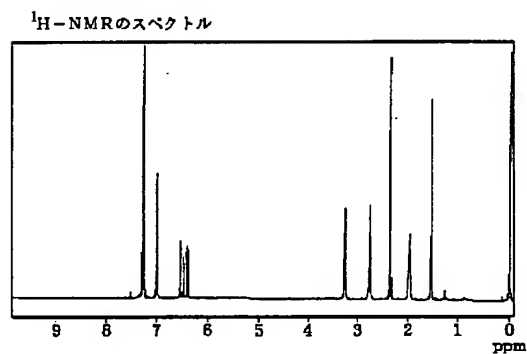
50

23

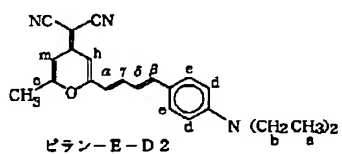
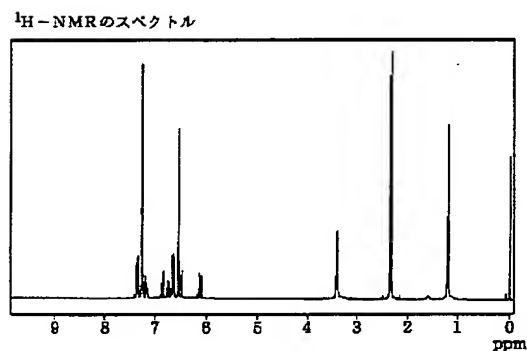
【図7】実施例5で得られた化合物の $^1\text{H}$ -NMRのスペクトルである。

【図8】実施例5で得られた化合物のTHF溶液の吸収スペクトルである。

【図1】



【図3】

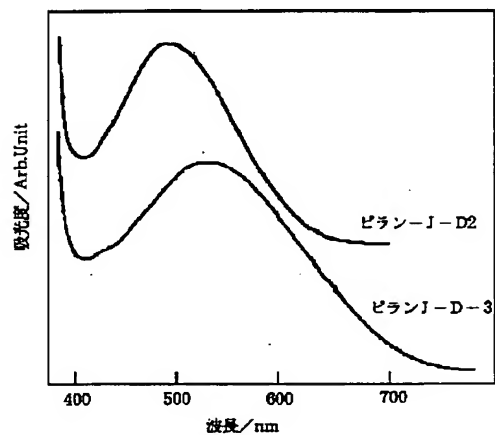


24

【図9】実施例6で得られた化合物の $^1\text{H}$ -NMRのスペクトルである。

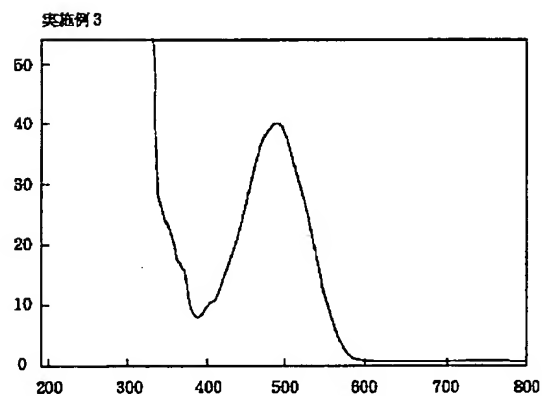
【図10】実施例6で得られた化合物のTHF溶液の吸収スペクトルである。

【図2】

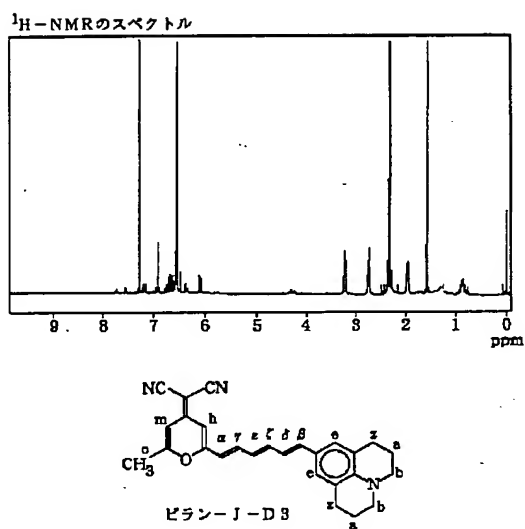


ピラン系増感剤の溶液可視光吸収スペクトル (THF 溶液)

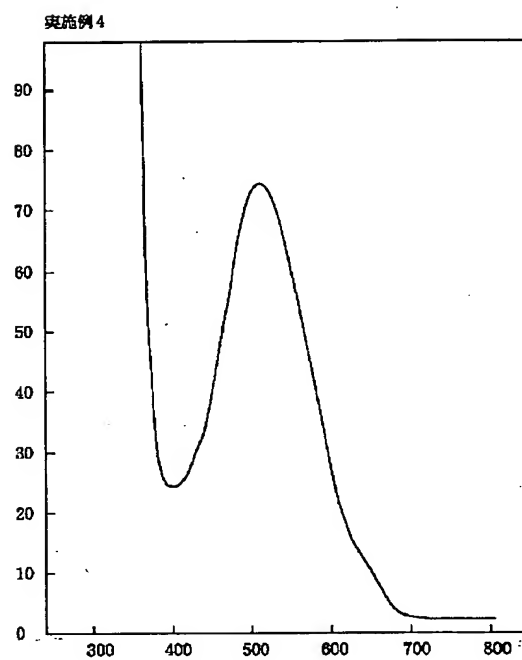
【図4】



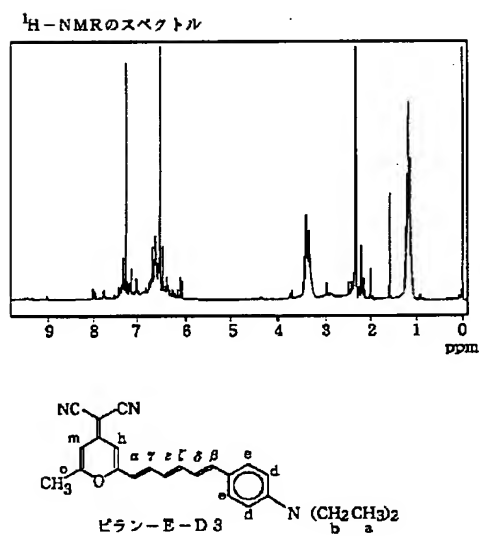
【図5】



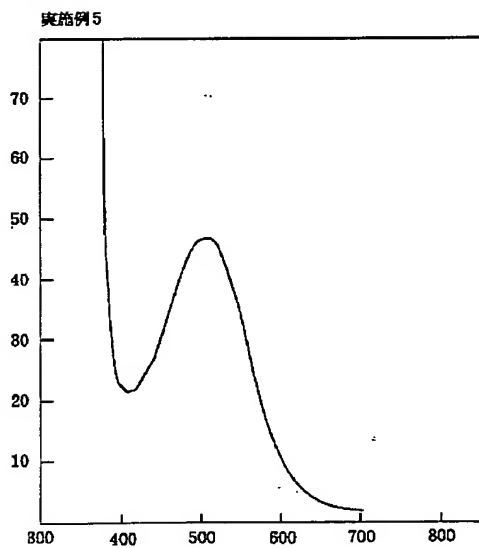
【図6】



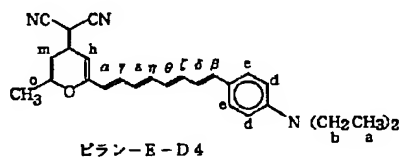
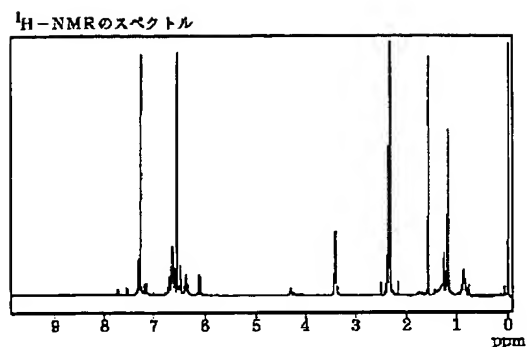
【図7】



【図8】



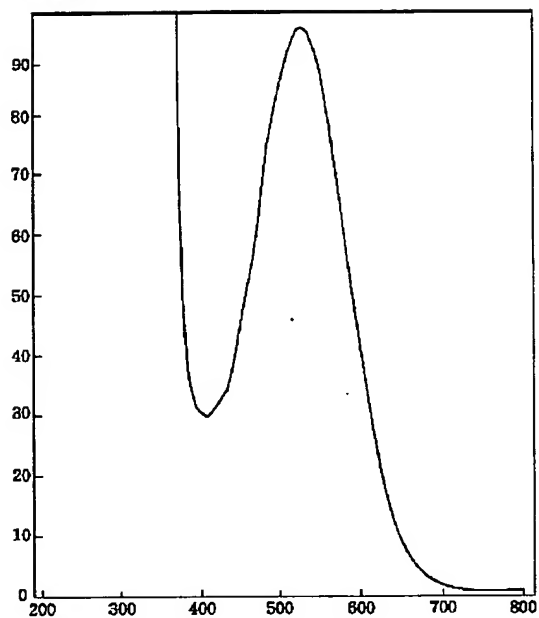
【図9】



ピラン-E-D4

【図10】

実施例6



フロントページの続き

(72)発明者 森島 英樹  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内  
 (72)発明者 須藤 敏行  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内

(72)発明者 金子 正  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内  
 (72)発明者 松村 進  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**